

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q79134

Ikuo KAWAUCHI, *et al.*

Appln. No.: 10/743,441

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 1762

Examiner: Not yet known

Filed: December 23, 2003

For: HEAT-SENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR

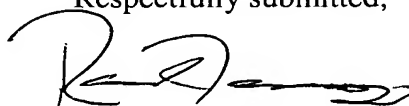
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

  
for Mark Boland  
Registration No. 32,197

REC. NO.  
47,125

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-382231  
Japan 2003-020750

Date: April 29, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 2 7 日

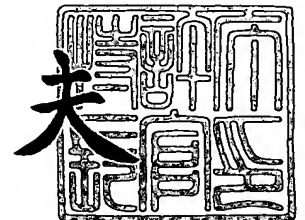
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 8 2 2 3 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 8 2 2 3 1 ]

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-43118

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/11  
B41C 1/055 501  
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 河内 幾生

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中村 一平

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 赤外線感光性平版印刷版

【特許請求の範囲】

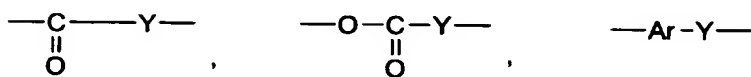
【請求項 1】 支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性樹脂を含む層を 2 層有し、該 2 層のうちの上層に下記一般式 (I) で示されるモノマー単位を有する共重合体を含有することを特徴とする赤外線感光性平版印刷版。

【化 1】



ここで、R は水素原子またはアルキル基を表す。X は置換基を有していてもよいアリーレン基または下記構造のうちのいずれかを表す。

【化 2】



ここで、Ar は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Y は 2 価の連結基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は感光性平版印刷版に関するものである。特にコンピュータで作成されたデジタル画像信号を赤外線レーザ光で記録して直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線感光性平版印刷版に関し、就中、現像ラチチュードが広く、耐傷性に優れた赤外線感光性平版印刷版に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目覚ましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の装置が容易に入手できるようになってきている。このような赤外線レーザを光源とするコンピュータ等のデジタルデータから直接製版する赤外線感光性平版印刷版は、明室での取り扱いが可能であり、製版作業上、非常に好ましい。

#### 【0 0 0 3】

この直接製版用の赤外線感光性平版印刷版として、赤外線吸収剤、熱により酸を発生する化合物（酸発生剤）、酸によって架橋反応する架橋剤およびバインダーポリマーを含有するネガ型平版印刷版原版が知られている。しかし、このネガ型平版印刷版原版は、架橋反応を行わせるため露光後に加熱が必要であるため、工程数が増えて煩雑な上、加熱のための高エネルギー消費の問題があった。

#### 【0 0 0 4】

そのため、露光後の加熱を必要としない赤外線レーザ用平版印刷版原版として、アルカリ水溶液可溶性バインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する赤外線吸収剤（赤外線吸収染料等）を含有する記録層を有するポジ型の赤外線感光性平版印刷版が提案されている。このポジ型感光性平版印刷版においては、未露光部（画像部）では、赤外線吸収染料等がバインダー樹脂と相互作用してバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、露光によって発生した熱により赤外線吸収染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に可溶性となる。この露光部と未露光部との溶解性の差を利用して現像を行い、平版印刷版が形成される。

#### 【0 0 0 5】

しかしながら、このポジ型平版印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する溶解耐性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰（画像部も溶け出して画像膜が薄くなる膜減り現象）や現像不良（非画像部が溶解し切れないで残る残膜現象）が起きやすいという問題があった。また、画像記録層も強度が低いので取り扱い時に表面に触れる等によっても、微細な傷が生じるなど、表面状態が変動しやすく、このような微細な傷やわずかな表面変動が生じた場合にも、そ

の周辺の溶解性が増大してしまい、現像時に未露光部（画像部）が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着肉性不良を引き起こすという問題があった。

#### 【 0 0 0 6 】

このような問題は、赤外線感光性平版印刷版と UV 露光により製版する感光性平版印刷版との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV 露光により製版する感光性平版印刷版では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂とオニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、未露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。

#### 【 0 0 0 7 】

これに対し、赤外線感光性平版印刷版における赤外線吸収染料等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線感光性平版印刷版において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すために、バインダー樹脂としてあらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用すれば、膜減りを起こしたり、耐傷性を低下させたり、現像前の状態が不安定となるなどの問題を抱えている。一方、未露光部を強くするためバインダー樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を低くすれば感度の低下が引き起こされる。したがって、画像部と非画像部との識別性を維持できる現像条件の範囲（現像ラチチュードという）が制約される。

#### 【 0 0 0 8 】

このため、露光部では溶解抑制がなくなり、未露光部では溶解抑制が維持されるといった選択的な溶解阻止剤の開発が種々検討されている。例えば、特許文献 1（特開平 7 - 2 8 5 2 7 5 号公報）等には、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料の記録層に、光熱変換剤と、熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質とを添加することによって、該記録層の溶解性を阻害し耐傷性を向上させる一方で、露光部では、光熱変換剤により変換された熱により該物質が分解されて、アルカリ可溶性樹脂の溶解抑制

作用を失い、感度を向上させ得る技術が開示されている。

【0009】

【特許文献1】

特開平7-285275号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記技術でも、現像ラチチュードおよび耐傷性はまだ十分とはいえず、更なる改善が必要な状況にあった。

従って本発明の目的は、赤外線レーザ用の、特にコンピュータ等のデジタルデータから直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の感光性平版印刷版に関わる従来技術の欠点を克服することである。具体的には本発明の目的は、現像ラチチュードおよび耐傷性に優れた赤外線感光性平版印刷版を提供することである。

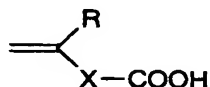
【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性樹脂を含む層を2層有し、該2層のうちの上層に下記一般式(I)で示されるモノマー単位を有する共重合体を含有することを特徴とする赤外線感光性平版印刷版によって、上記目的を達成できた。

【0012】

【化3】



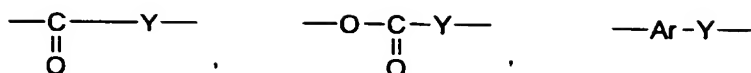
一般式(I)

【0013】

ここで、Rは水素原子またはアルキル基を表す。Xは置換基を有していてもよいアリーレン基または下記構造のうちのいずれかを表す。



## 【化 4】



ここで、Ar は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Y は 2 価の連結基を表す。

## 【0014】

本発明は、鋭意検討の結果、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性樹脂を含む層を 2 層構成にし、その上層に特定のアルカリ性水溶液可溶性樹脂を含有させることによって、現像におけるディスクリミネーションすなわち画像部と非画像部との識別性を大幅に向上できることを見出したことに基づいており、このディスクリミネーション向上によって、飛躍的な現像ラチチュードの向上および耐傷性の改良が得られた。

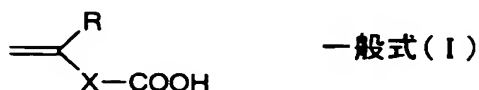
## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

本発明の赤外線感光性平版印刷版は、支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性樹脂（以下では、アルカリ可溶性樹脂とも呼ぶ）を含有する層を 2 層有し、該 2 層のうちの上層（支持体に遠い方の層）に下記一般式（I）で示されるモノマー単位を有する共重合体を含有することを特徴とする。

## 【0016】

## 【化 5】



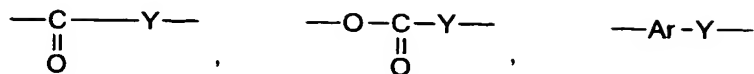
## 【0017】

ここで、R は水素原子またはアルキル基を表す。好ましくは、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基である。X は置換基を有していてもよいアリーレン基

または下記構造のうちのいずれかを表す。

【0018】

【化6】



ここで、Arは置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Yは2価の連結基を表す。

【0019】

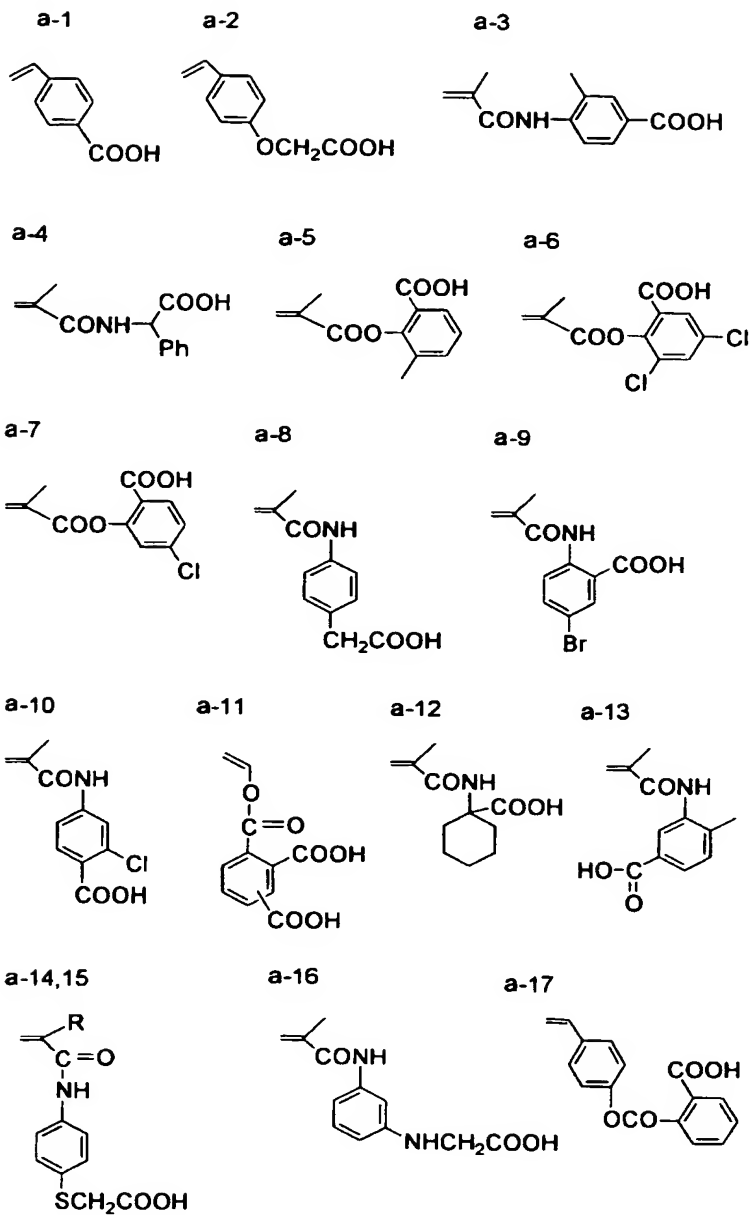
Yが表す2価の連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、アリーレン基、イミド基、アルコキシ基が挙げられる。これらの置換基としては、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、ジメチルアミノ基、エチレンオキサイド基、ビニル基、o-カルボキシベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0020】

以下に一般式(I)で表されるモノマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

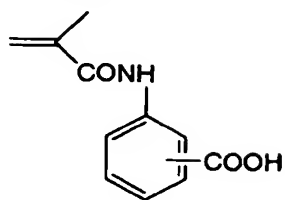
## 【化7】

a-14: R = -H, a-15: R = -CH<sub>3</sub>

【0022】

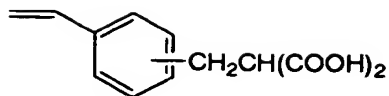
## 【化 8】

a-18,19,20

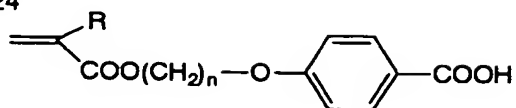


a-18: o-  
a-19: m-  
a-20: p-

a-21

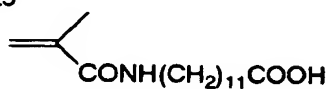


a-22,23,24



a-22: R=-CH<sub>3</sub>, n=4  
a-23: R=-CH<sub>3</sub>, n=6  
a-24: R=-H, n=6

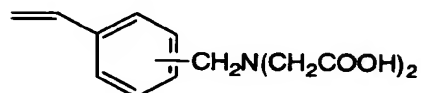
a-25



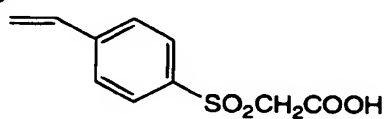
a-26



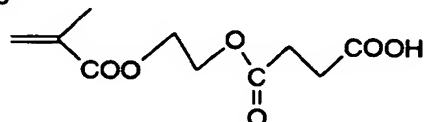
a-27



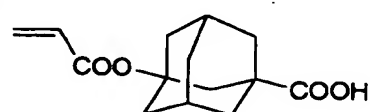
a-28



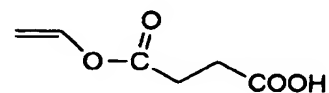
a-29



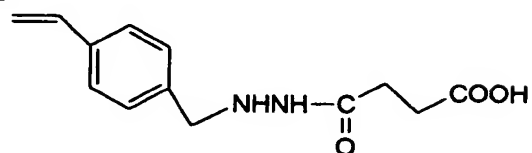
a-30



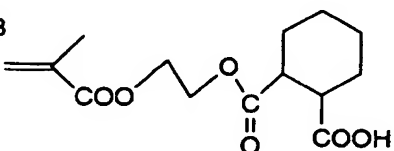
a-31



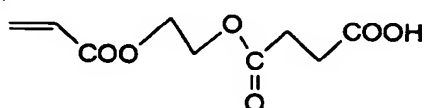
a-32



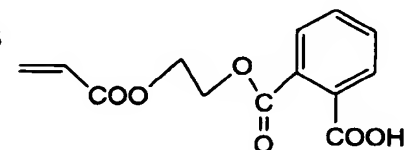
a-33



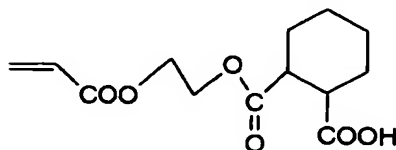
a-34



a-35



a-36



【0023】

一般式 (I) で表されるモノマーの共重合体中の含有量は、好ましくは 1 ~ 90 モル%、より好ましくは 2 ~ 50 モル%、更に 5 ~ 35 モル%であることが好ましい。上記範囲内で良好な現像性および未露光部の残膜率が得られる。

#### 【0024】

上記一般式 (I) で表されるモノマーと共重合して共重合体を形成する共重合モノマー成分としては、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリルアミド誘導体及びスチレン誘導体が挙げられる。この共重合モノマー成分は、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリルアミド誘導体及びスチレン誘導体から選ばれる 1 種で構成されていてもよいし、これらの任意の 2 種で構成されていてもよいし、3 種以上で構成されていてもよい。即ち、例えば、(メタ) アクリル酸エステルから選ばれた 2 種と、スチレン誘導体から選ばれる 2 種の計 4 種という構成でもよい。

なお、本明細書において、アクリル及びメタアクリルを総称して(メタ) アクリルという。「共重合成分として、(メタ) アクリル酸エステルを含む」という時、アクリル酸エステル及びメタアクリル酸エステルの少なくともいずれかを含むことを意味する。(メタ) アクリルアミド誘導体についても同様である。

#### 【0025】

上記共重合モノマー成分の(メタ) アクリル酸エステルは、置換又は無置換のアルキルエステル又はアリールエステル等である。アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。またアリール基としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、ベンジル等が挙げられる。アルキル基またはアリール基は置換されていてもよく、置換基としては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、ジメチルアミノ基、エチレンオキサイド基、ビニル基、o-カルボキシベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

本発明の(メタ) アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチルを用いることがより好ましい。

また、本発明で用いられる（メタ）アクリル酸エステルは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

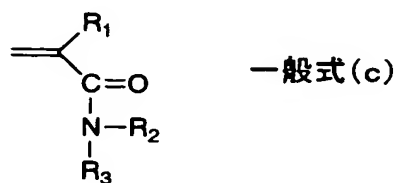
（メタ）アクリル酸エステルの共重合体中の含有量は、好ましくは0～95モル%、より好ましくは5～90モル%、更に10～80モル%であることが好ましい。

#### 【0026】

本発明の共重合モノマー成分を構成しうる（メタ）アクリルアミド誘導体としては、（メタ）アクリルアミドの誘導体であれば特に限定されないが、下記一般式（c）で表されるものが好ましい。

#### 【0027】

#### 【化9】



#### 【0028】

式中、 $\text{R}_1$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を示す。但し、 $\text{R}_2$ と $\text{R}_3$ は共に水素原子となることはない。

#### 【0029】

上記 $\text{R}_1$ は水素原子又はアルキル基を示す。好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。

上記 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ における炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、炭素数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル等が挙げられる。アルキル基またはアリール基は置換されていてもよく、置換基としては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、ジメチ

ルアミノ基、エチレンオキサイド基、ビニル基、*o*-カルボキシベンゾイルオキシ基などが挙げられる。但し、 $R_2$ と $R_3$ は共に水素原子となることはない。

(メタ) アクリルアミド誘導体の具体例を以下に示すが、本発明ではこれらに限定されない。

#### 【0030】

- (c-1) N-*t*-ブチルアクリルアミド
- (c-2) N-(*n*-ブトキシメチル) アクリルアミド
- (c-3) N-*t*-ブチルメタクリルアミド
- (c-4) N-(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド
- (c-5) N, N-ジメチルメタクリルアミド
- (c-6) N, N-ジメチルアクリルアミド
- (c-7) N-イソプロピルアクリルアミド
- (c-8) N-メチルメタクリルアミド
- (c-9) N-フェニルメタクリルアミド
- (c-10) N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド

#### 【0031】

共重合モノマー成分において、(メタ) アクリルアミド誘導体は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。

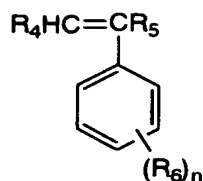
(メタ) アクリルアミド誘導体の共重合体中の含有量は、好ましくは0~95モル%、より好ましくは5~90モル%、更に20~80モル%であることが好ましい。

#### 【0032】

本発明の共重合モノマー成分を構成しうるスチレン誘導体としては、スチレンの誘導体であれば特に限定されないが、下記一般式(b)で表されるものが好ましい。

#### 【0033】

【化10】



一般式(b)

【0034】

式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を示す。 $n$ は1～5の整数を表す。かかる置換基としては特に限定されないが、アルキル基、アリール基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

スチレン誘導体の具体例を以下に示すが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0035】

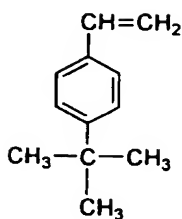
- (b-1) 4-ブロモスチレン
- (b-2)  $\beta$ -ブロモスチレン
- (b-3) 4-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレン
- (b-4) 3-クロロスチレン
- (b-5) 4-クロロスチレン
- (b-6) 2, 6-ジクロロスチレン
- (b-7) 2-フルオロスチレン
- (b-8) 3-フルオロスチレン
- (b-9) 4-フルオロスチレン
- (b-10) メチルスチレン
- (b-11) ビニルトルエン
- (b-12) trans- $\beta$ -メチルスチレン

【0036】

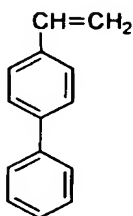


## 【化 11】

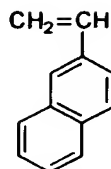
b-13



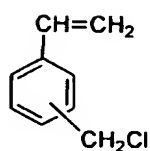
b-14



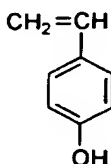
b-15



b-16



b-17



## 【0037】

上記の他にもスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、1,4-ジビニルベンゼン等が挙げられる。以上に挙げたスチレン誘導体は、単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。

スチレン誘導体の共重合体中の含有量は、好ましくは0～95モル%、より好ましくは5～90モル%、更に20～80モル%であることが好ましい。

## 【0038】

以上の一般式(I)のモノマー及び共重合モノマー成分から得られる共重合体はそれ自体で好ましい物性、例えば、好ましい現像許容度をもたらすが、更に、第三の共重合モノマー成分を共重合させることによりその他の諸物性を改善または修飾することができる。その諸物性には、例えば、耐薬品性、耐刷性、感度、現像性等が含まれる。第三の共重合モノマー成分としては、アクリロニトリル、マレイミド、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン等があげられる。

## 【0039】

本発明に用いられる共重合体の重量平均分子量は、好ましくは5,000～200,000、更に好ましくは10,000～120,000、特に好ましくは20,000～80,000である。分子量が小さすぎると十分な塗膜が得られず、大きすぎると現像性が劣る傾向がある。

共重合の方法としては、従来知られているグラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

#### 【0040】

上記一般式(I)のモノマー単位を有する共重合体の上層における含有量は、上層全固形分中、1質量%～40質量%であることが好ましく、更に2質量%～30質量%であることが好ましい。40質量%以上であると、バーニング時の耐刷性が低下するため好ましくない。

#### 【0041】

本発明の上層は、上記一般式(I)のモノマー単位を有する共重合体を必須成分として含有するが、その他のアルカリ可溶性樹脂を含有することができる。

以下に含有できるアルカリ可溶性樹脂について説明するが、このアルカリ可溶性樹脂は、本発明の支持体に近い方の層(下層)用のアルカリ可溶性樹脂としても用いられる。なお、アルカリ可溶性樹脂として上記一般式(I)のモノマー単位を有する共重合体を下層にも含有させることが可能であるが、この場合の該共重合体の下層における添加割合は、上層における共重合体の添加割合以下とすることが好ましい。

#### 【0042】

##### [アルカリ可溶性樹脂]

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂とは、高分子の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体もしくは共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明のアルカリ可溶性樹脂を含有する層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。

#### 【0043】

アルカリ可溶性樹脂としては、従来公知のものであれば特に制限はないが、(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基、(3)活性イミド基のい

れかの官能基を有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示される。しかし、これらに限定されるものではない。

#### 【0044】

(1) フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (*m*-, *p*-, 又は *m*-/*p*-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

#### 【0045】

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)

ル) エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル) エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載の、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

#### 【0046】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミドを有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO<sub>2</sub>-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

#### 【0047】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

#### 【0048】

このような化合物としては、具体的には、N-(*p*-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(*p*-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

#### 【0049】

更に、アルカリ可溶性樹脂としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有す

る重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合質量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

#### 【0050】

本発明の感光性平版印刷版において、アルカリ可溶性樹脂が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。アルカリ可溶性を付与するモノマー成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

#### 【0051】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させることができる他のモノマー成分としては、下記(m1)～(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

尚、アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

#### 【0052】

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、ア

クリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

#### 【0053】

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽

和カルボン酸。

#### 【0054】

本発明の感光性平版印刷版においてアルカリ可溶性樹脂が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000～300,000で、数平均分子量が800～250,000であり、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.1～10のものである。

また、アルカリ可溶性樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000のものが好ましい。

#### 【0055】

本発明の感光性平版印刷版において、上層に用いるアルカリ可溶性樹脂は、画像形成性、塗布溶剤溶解性の点からクレゾールホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂が好ましい。下層のアルカリ可溶性樹脂は、現像液溶解性、塗布溶剤溶解性の点から上記（2）のスルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物又は（3）の活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物を有する樹脂が好ましい。

#### 【0056】

これらアルカリ可溶性樹脂は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、下層の全固形分中、30～99質量%、好ましくは40～95質量%、特に好ましくは50～90質量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性樹脂の添加量が30質量%未満であると下層の耐久性が悪化し、また、99質量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

#### 【0057】

##### [赤外線吸収剤]

本発明のアルカリ可溶性樹脂を含有する各層には、高感度化のため、赤外線吸収剤（以下、赤外線吸収染料と呼ぶこともある。）を含有させることができる。

赤外線吸収剤としては、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限されるものではなく、赤外線吸収染料として知られる種々の染料を用いることができる。

#### 【 0 0 5 8 】

本発明に係る赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和 4 5 年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

#### 【 0 0 5 9 】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば特開昭 5 8 - 1 2 5 2 4 6 号、特開昭 5 9 - 8 4 3 5 6 号、特開昭 6 0 - 7 8 7 8 7 号の各公報、米国特許第 4, 9 7 3, 5 7 2 号明細書等に記載されているシアニン染料、特開昭 5 8 - 1 7 3 6 9 6 号、特開昭 5 8 - 1 8 1 6 9 0 号、特開昭 5 8 - 1 9 4 5 9 5 号の各公報等に記載されているメチン染料、特開昭 5 8 - 1 1 2 7 9 3 号、特開昭 5 8 - 2 2 4 7 9 3 号、特開昭 5 9 - 4 8 1 8 7 号、特開昭 5 9 - 7 3 9 9 6 号、特開昭 6 0 - 5 2 9 4 0 号、特開昭 6 0 - 6 3 7 4 4 号の各公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭 5 8 - 1 1 2 7 9 2 号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第 4 3 4, 8 7 5 号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### 【 0 0 6 0 】

また、染料として米国特許第 5, 1 5 6, 9 3 8 号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 8 8 1, 9 2 4 号明細書記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 5 7 - 1 4 2 6 4 5 号公報記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 5 8 - 1 8 1 0 5 1 号、同 5 8 - 2 2 0 1 4 3 号、同 5 9 - 4 1 3 6 3 号、同 5 9 - 8 4 2 4 8 号、同 5 9 - 8 4 2 4 9 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 3 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 1 号の各公報に記載さ



れているピリリウム系化合物、特開昭 5 9 - 2 1 6 1 4 6 号公報記載のシアニン色素、米国特許第 4, 2 8 3, 4 7 5 号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5 - 1 3 5 1 4 号公報、同 5 - 1 9 7 0 2 号公報に記載されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製の E p o l i g h t III-1 7 8、E p o l i g h t III-1 3 0、E p o l i g h t III-1 2 5 等が、特に好ましく用いられる。

また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第 4, 7 5 6, 9 9 3 号明細書中に式 (I)、(II) として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

#### 【0 0 6 1】

本発明の感光性平版印刷版において赤外線吸収剤は、各層の全固形分に対し 0 . 0 1 ~ 5 0 質量%、好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 質量%、特に好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 質量%の割合で添加することができる。染料の添加量が 0 . 0 1 質量%未満であると感度が低くなる傾向があり、また 5 0 質量%を超えると各層の均一性が失われ、各層の耐久性が悪くなる傾向がある。

#### 【0 0 6 2】

[溶解阻止化合物]

本発明の感光性平版印刷版画像部の耐現像液溶解性（インヒビション）を高める目的で、上層および／または下層に、種々の溶解阻止化合物（インヒビター）を含有させることができる。

本発明においては、公知のインヒビターを特に限定なく用いることができる。中でも、好ましく用いられるものとして、4 級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が挙げられる。

#### 【0 0 6 3】

4 級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリールアンモニウム塩、ジアルキルジアリールアンモニウム塩、アルキルトリアリールアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩、環状アンモニウム塩、二環状アンモニウム塩、および特開 2 0 0 2 - 2 2 9 1 8 6 号公報に記載のアンモニウム塩が挙げられる。また、特願 2 0 0 1 - 3 9 8

047号明細書に記載のアンモニウム塩も好適なものとして挙げられる。

具体的には、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラペンチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、テトララウリルアンモニウムブロミド、テトラフェニルアンモニウムブロミド、テトラナフチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラステアリルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリエチルアンモニウムブロミド、フェニルトリメチルアンモニウムブロミド、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ジベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、トリステアリルメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリブチルアンモニウムヨーダイド、ベンジルトリブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ヒドロキシフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、N-メチルピリジニウムブロミド等が挙げられる。

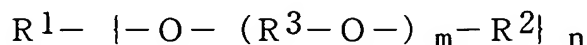
#### 【0064】

4級アンモニウム塩の添加量は上層の全固形分量に対して固形分で0.1～50%であることが好ましくは、1～30%であることがより好ましい。0.1%以下では溶解阻止効果が少なくなり好ましくない。また、50%以上添加した場合は、バインダーの製膜性に悪影響を与えることがある。

#### 【0065】

ポリエチレングリコール化合物としては、特に限定されないが、下記構造のものが挙げられる。

#### 【0066】



( $R^1$ は多価アルコール残基又は多価フェノール残基、 $R^2$ は水素原子、 $C_1 \sim 25$ の置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキロイル基、アリール基又はアリーロイル基、 $R^3$ は置換基を有しても良いアルキレン

残基を示す。mは平均で10以上、nは1以上4以下の整数である。)

#### 【0067】

上記構造のポリアルキレングリコール化合物の例としては、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアリールエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールグリセリンエステル、ポリプロピレングリコールグリセリンエステル類、ポリエチレンソルビトールエステル類、ポリプロピレンソルビトールエステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミ類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類が挙げられる。

#### 【0068】

これらの具体例を示すと、ポリエチレングリコール1000、ポリエチレングリコール2000、ポリエチレングリコール4000、ポリエチレングリコール10000、ポリエチレングリコール20000、ポリエチレングリコール50000、ポリエチレングリコール100000、ポリエチレングリコール200000、ポリエチレングリコール500000、ポリプロピレングリコール1500、ポリプロピレングリコール3000、ポリプロピレングリコール4000、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールジステアリルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル、ポリエチレングリコールジベヘニルエーテル、ポリプロピレ

ングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルエーテル、ポリプロピレングリコールフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジエチルエーテル、ポリプロピレングリコールジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールジラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールアセチルエステル、ポリエチレングリコールジアセチルエステル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、ポリエチレングリコールラウリルエステル、ポリエチレングリコールジラウリルエステル、ポリエチレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールセチル酸エステル、ポリエチレングリコールステアロイルエステル、ポリエチレングリコールジステアロイルエステル、ポリエチレングリコールベヘン酸エステル、ポリエチレングリコールジベヘン酸エステル、ポリプロピレングリコールアセチルエステル、ポリプロピレングリコールジアセチルエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールグリセリンエーテル、ポリプロピレングリコールグリセリンエーテル、ポリエチレングリコールソルビトールエーテル、ポリプロピレングリコールソルビトールエーテル、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリエチレングリコール化ペンタメチレンヘキサミンが挙げられる。

#### 【0069】

ポリエチレングリコール系化合物の添加量は各層の全固形分量に対して固形分で0.1～50%であることが好ましく、1～30%であることがより好ましい。0.1%以下では溶解阻止効果が少なく好ましくない。また50%以上添加した場合、バインダーと相互作用できないポリエチレングリコール化合物が現像液の浸透を促進し、画像形成性へ悪影響を与えることがある。

#### 【0070】

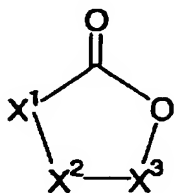
また、上記インヒビションの強化の施策を行った場合、感度の低下が生じるが、この場合、ラクトン化合物を添加することが有効である。このラクトン化合物は、露光部に現像液が浸透した際、現像液とラクトン化合物が反応し、新たにカルボン酸化合物が発生し、露光部の溶解に寄与して感度が向上するものと考えられる。

ラクトン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) で表される化合物が挙げられる。

【0071】

【化12】

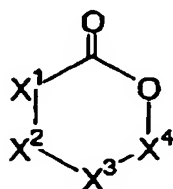
一般式 (L-I)



【0072】

【化13】

一般式 (L-II)



【0073】

一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) において、X1, X2, X3及びX4は、環の構成原子又は原子団であって、同じでも異なってもよく、それぞれ独立に置換基を有してもよく、かつ一般式 (L-I) におけるX1, X2及びX3の少なく

とも一つ及び一般式 (L-II) における  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  及び  $X^4$  の少なくとも一つは、電子吸引性置換基又は電子吸引性基で置換された置換基を有する。

$X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  及び  $X^4$  で表される環の構成原子又は原子団は、環を形成するための二つの単結合を有する非金属原子又は該非金属原子を含む原子団である。

好ましい非金属原子又は非金属原子団は、メチレン基、スルフィニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、硫黄原子、酸素原子及びセレンウム原子から選ばれる原子又は原子団であって、より好ましくは、メチレン基、カルボニル基及びスルホニル基から選ばれる原子団である。

#### 【0074】

一般式 (L-I) における  $X^1$ ,  $X^2$  及び  $X^3$  の少なくとも一つ又は一般式 (L-II) における  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  及び  $X^4$  の少なくとも一つは、電子吸引性基を有する。本明細書において電子吸引性置換基は、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値を取る基を指す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値を取る電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.06)、塩素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、臭素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、ヨウ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.18))、トリハロアルキル基（トリブロモメチル ( $\sigma_p$  値: 0.29)、トリクロロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.33)、トリフルオロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.54))、シアノ基 ( $\sigma_p$  値: 0.66)、ニトロ基 ( $\sigma_p$  値: 0.78)、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル ( $\sigma_p$  値: 0.72))、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル ( $\sigma_p$  値: 0.50)、ベンゾイル ( $\sigma_p$  値: 0.43))、アルキニル基（例えば、 $C \equiv CH$  ( $\sigma_p$  値: 0.23))、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.44))、カルバモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.36)、スルファモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、オキソ基、ホスホリル基等が挙げられる。

#### 【0075】

好ましい電子吸引性基は、アミド基、アゾ基、ニトロ基、炭素数1～5のフル

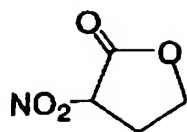
オロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～9のアリールスルホニル基、炭素数1～9のアルキルスルフィニル基、炭素数6～9のアリールスルフィニル基、炭素数6～9のアリールカルボニル基、チオカルボニル基、炭素数1～9の含フッ素アルキル基、炭素数6～9の含フッ素アリール基、炭素数3～9の含フッ素アリル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

より好ましくは、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数6～9のアリールスルホニル基、炭素数6～9のアリールカルボニル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

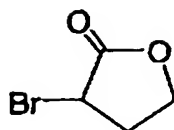
以下に、一般式(L-I)及び一般式(L-II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0076】

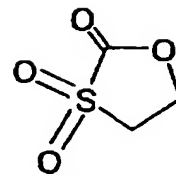
【化 14】



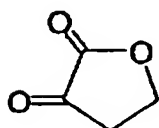
(LI-1)



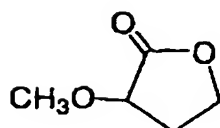
(LI-2)



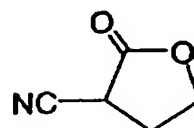
(LI-3)



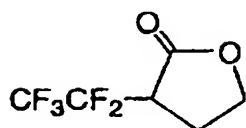
(LI-4)



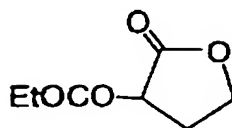
(LI-5)



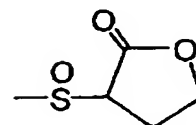
(LI-6)



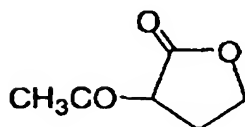
(LI-7)



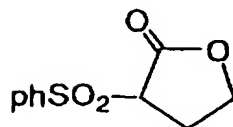
(LI-8)



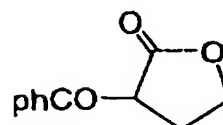
(LI-9)



(LI-10)



(LI-11)

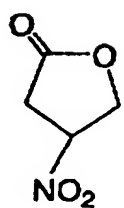


(LI-12)

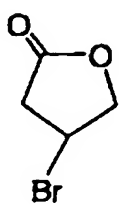
【0077】



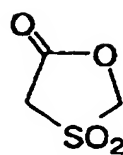
【化15】



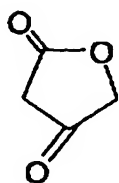
(LI-13)



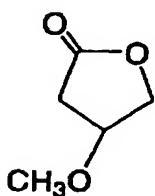
(LI-14)



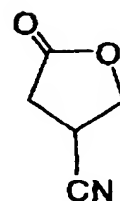
(LI-15)



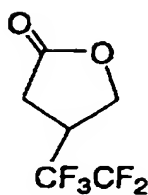
(LI-16)



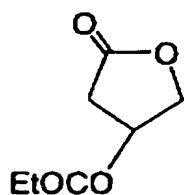
(LI-17)



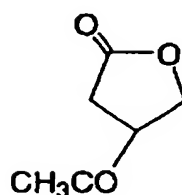
(LI-18)



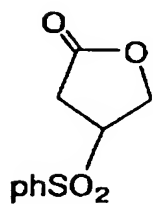
(LI-19)



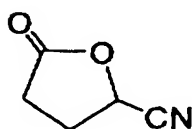
(LI-20)



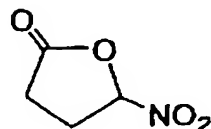
(LI-21)



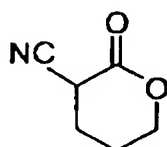
(LI-22)



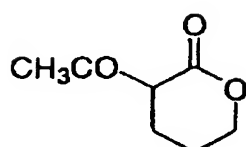
(LI-23)



(LI-24)



(LII-1)



(LII-2)

## 【0078】

一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) で表される化合物の添加量は、各層の全固形分量に対して固形分で 0.1 ~ 50% が好ましくは、1 ~ 30% がより好ましい。0.1% 以下では効果が少なく、50% 以上添加した場合、画像形成性が劣る。なお、この化合物は現像液と反応するため、選択的に現像液を接触することが望まれる。

このラクトン化合物は、いずれか一種を用いても、併用してもよい。また 2 種類以上の一般式 (L-I) の化合物、又は 2 種類以上の一般式 (L-II) の化合物を合計添加量が上記範囲内で任意の比率で併用してもよい。

## 【0079】

また、本発明の感光性平版印刷版においては更に、熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を含有することが、露光部未露光部の差を更に拡大する点から好ましい。

この「熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質」としては、特に限定されないが、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が挙げられる。特に熱分解性の点から、オニウム塩であることが好ましい。

## 【0080】

オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)、特開平 5-158230 号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号、同 Re 27,992 号各明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necke r et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号各明細書に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem.

& Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-296514号公報に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号各明細書、米国特許第4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号各明細書、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

本発明の感光性平版印刷版において、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものが挙げられる。

#### 【0081】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等からのアニオンを挙げることができる。これらの中でも特に

ヘキサフルオロホスフェート、トリイソプロピルナフタレンスルホナートや 2, 5-ジメチルベンゼンスルホナートのごときアルキル芳香族スルホナートが好適である。上記物質の添加量は、好ましくは 0. 1 ~ 5 0 質量%、更に好ましくは 0. 1 ~ 3 0 質量%、特に好ましくは 0. 3 ~ 3 0 質量%である。

### 【0082】

好適なキノンジアジド類としては *o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも 1 個の *o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性樹脂の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により下層の溶解性を助ける。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.) 第 3 3 9 ~ 3 5 2 頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた *o*-キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭 4 3 - 2 8 4 0 3 号公報に記載されているようなベンゾキノン (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン - (1, 2) -ジアジド - 5 -スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル、米国特許第 3, 0 4 6, 1 2 0 号および同第 3, 1 8 8, 2 1 0 号各明細書に記載されているベンゾキノン - (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン - (1, 2) -ジアジド - 5 -スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

### 【0083】

さらにナフトキノン - (1, 2) -ジアジド - 4 -スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン - (1, 2) -ジアジド - 4 -スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な *o*-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られてい

る。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号各公報、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号各明細書、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号各明細書、ドイツ特許第854,890号明細書などに記載されているものを挙げるができる。本発明で使用されるオーキノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは下層全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。オーキノンジアジド化合物の添加量が、1質量%未満だと画像の記録性が悪化し、また、50質量%を越えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

なお、分解性の観点から熱分解性物質は、オニウム塩がより好ましい。

この熱分解性の高いオニウム塩を用いることにより、露光部の該熱分解性物質の分解をより促進し、露光部未露光部のディスクリミネーションを向上させていると考えられる。

#### 【0084】

##### [その他の成分]

上層および下層を形成するにあたっては、上記成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、更に種々の添加剤を添加することができる。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。

#### 【0085】

例えば、画像部と非画像部との識別性（ディスクリミネーション）の強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号公報に記載されているような、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する（メタ）アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用す

ること好ましい。このような化合物は、上層、下層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上層に含有させることである。

添加量としては、各層全固形分の 0.1～10 質量%が好ましく、より好ましくは 0.5～5 質量%である。

#### 【0086】

本発明の感光性平版印刷版中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、米国特許第 6,117,913 号明細書に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルなどを挙げる事が出来る。このような化合物は、重層構成の場合には下側層、上側層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上側層に含有させることである。

添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が 0.1～10 質量%、より好ましくは 0.5～5 質量%である。

#### 【0087】

また、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含んでもよい。酸性基としてはスルホン酸、カルボン酸、リン酸基を挙げる事が出来る。中でもスルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や脂肪族スルホン酸類を挙げる事が出来る。

このような化合物は、重層の場合には下側層、上側層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が 0.05～5 質量%、より好ましくは 0.1～3 質量%である。5%より多いと各層の現像液に対する溶解性が増加してしまい、好ましくない。

#### 【0088】

また、本発明においては、溶解性を調節する目的で種々の溶解抑制剤を含んでもよい。溶解抑制剤としては、特開平 11-119418 号公報に示されるようなジスルホン化合物又はスルホン化合物が好適に用いられ、具体例として、4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホンを用いることが好ましい。

このような化合物は、重層の場合には下側層、上側層のどちらに含有させても

よい。添加量として好ましいのは、それぞれ層を構成する材料中に占める割合が 0.05～20 質量%、より好ましくは 0.5～10 質量%である。

#### 【0089】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第 4,115,128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭 60-88942 号公報、特開平 2-96755 号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の層を構成する材料中に占める割合は、0.05～20 質量%が好ましく、より好ましくは 0.1～15 質量%、特に好ましくは 0.1～10 質量%である。

#### 【0090】

また、各層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭 62-251740 号公報や特開平 3-208514 号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 59-121044 号公報、特開平 4-13

149号公報に記載されているような両性界面活性剤、欧州特許第950517号明細書に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

これらは、上層および下層のいずれか一方又は両方に用いることができる。

#### 【0091】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N，N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業（株）製）等が挙げられる。

#### 【0092】

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732、DBP-534、独Tegoco社製Tegoco Glide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることができる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の塗布液材料中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

#### 【0093】

さらに、各層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-36



26号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

#### 【0094】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。

これらは、上層および下層のいずれか一方又は両方に用いることができる。

#### 【0095】

更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

#### 【0096】

本発明のアルカリ可溶性樹脂を含有する各層は、それぞれ必要成分を溶媒に溶

かして塗布することにより形成することができる。上層及び下層の溶媒の組成は、それぞれの構成成分に応じて選択することができる。上層及び下層は、それぞれの構成成分を別々に溶媒に溶かして、順次支持体上に塗布することによって形成することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

#### 【0097】

下層を塗布した後、それに隣接して上層を塗布する際、その塗布溶剤として下層のアルカリ可溶性樹脂を溶解させうる溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず単一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、相溶して均一層の如き挙動を示す場合、2層構成による本発明の効果が損なわれる恐れがあり、好ましくない。このため、上層を塗布するのに用いる溶剤は、下層に含まれるアルカリ可溶性樹脂に対する貧溶剤であることが望ましい。

各層を塗布する場合の溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

#### 【0098】

また、上層および下層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、上層は $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ であり、下層は $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。上層が $0.05 \text{ g/m}^2$ 未満である場合には、画像形成性が低下し、 $1.0 \text{ g/m}^2$ を超えると感度が低下する可能性がでてくる。また、前記の2層の合計塗布量は、 $0.5 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \text{ g/m}^2$ 未満であると皮膜特性が低下し、 $3.0 \text{ g/m}^2$ を超えると感度が低下する傾向に

ある。

#### 【0 0 9 9】

支持体上の下層および上層を塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

本発明の各層には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、添加する層の全固形分中 0 . 0 1 ~ 1 質量%、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 質量%である。

#### 【0 1 0 0】

下層が支持体上に塗布された後、及び上層がその上に塗布された後、それぞれ乾燥が行なわれる。乾燥方法としては、公知の一般的な方法を用いて行なわれる。例えば、塗布が行なわれた支持体に熱風を吹き付けて乾燥する対流加熱方法、特開昭 6 0 - 1 4 9 8 7 1 号公報に記載の支持体の上下に配設した加熱板からの放射熱により乾燥する放射加熱方式、特開昭 6 0 - 2 1 3 3 4 号公報や特開昭 6 0 - 6 2 7 7 8 号公報に記載のローラー内部に熱媒体を導通し、支持体をこのローラーに接触させてローラー表面からの熱伝導により乾燥させる伝熱加熱方式などを用いることができる。

#### 【0 1 0 1】

感光性平版印刷版の現像性に関しては、これらの乾燥条件が過酷であれば、画像形成可能な現像液の電導度が高くなり（現像性が低くなり）、緩やかであれば、画像形成可能な現像液の電導度が低くなる（現像性が高くなる）傾向にある。所望の乾燥条件の選択は、送風温度、送風量、送風方向、接触熱媒体の温度と材質などの条件の調整によって行なわれる。

上層塗布直前の下層中の残留溶剤が少ないことが好ましい。下層中の残留溶剤は、好ましくは  $80 \text{ mg/m}^2$  以下、より好ましくは  $60 \text{ mg/m}^2$  以下である。

#### 【0 1 0 2】

支持体上に下層とその上に上層を設ける場合、下層の乾燥の後に支持体の温度

を一旦所定温度まで下げてから上層を塗布する。

本発明においては、乾燥方式は上記のいずれでもよいが、上層塗布液の塗りつけ直前の（すなわち塗布液が支持体に接する時の）支持体の温度は40℃以下であることが必要であり、好ましくは22～38℃である。支持体温度をこのように低温にして塗布を始めることによって、耐傷性と画像部と非画像部の識別性が確保されると共に、耐刷性能が顕著に向上される。

#### 【0103】

支持体の温度を低下させる方法には、冷風を吹き付ける方法、ローラー内部に冷媒体を導通し、支持体をこのローラーに接触させ、ローラー表面からの熱伝導により冷却する方法、水などの低温環境を通過させる方法、低沸点の液体を噴射させて気化熱によって冷却する方法などが挙げられる。中でも、冷風を吹き付ける方法が好ましい。冷風の温度は30℃以下とすることが好ましい。より好ましくは20℃以下であり、10℃以下とするのが特に好ましい。

#### 【0104】

##### [支持体]

本発明の支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

#### 【0105】

本発明の感光性平版印刷版の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムが

ラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0.1 mm ~ 0.6 mm 程度、好ましくは 0.15 mm ~ 0.4 mm、特に好ましくは 0.2 mm ~ 0.3 mm である。

#### 【0106】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 54-63902 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

#### 【0107】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ない

が一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理が施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に関わる原版の支持体に施される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号の各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

#### 【0108】

本発明の感光性平版印刷版は、支持体上に少なくとも前記した下層と上層を設けたものであるが、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。

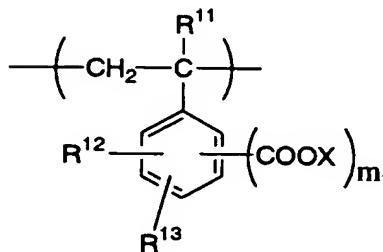
下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

## 【0109】

さらに下記式で示される構造単位を有する有機高分子化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む下塗層も好ましい。

## 【0110】

## 【化16】



## 【0111】

式中、 $\text{R}^{11}$ は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、 $-\text{OR}^{14}$ 、 $-\text{COOR}^{15}$ 、 $-\text{CONHR}^{16}$ 、 $-\text{COR}^{17}$ 若しくは $-\text{CN}$ を表すか、又は $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ が結合して環を形成してもよく、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 $\text{X}$ は水素原子、金属原子、 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}$ を表し、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{21}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基若しくは置換アリール基を表すか、又は $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ が結合して環を形成してもよく、 $m$ は1～3の整数を表す。

## 【0112】

この下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記有機化合物の濃度0.005～1

0 質量%の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は 0.01~20 質量%、好ましくは 0.05~5 質量%であり、浸漬温度は 20~90℃、好ましくは 25~50℃であり、浸漬時間は 0.1 秒~20 分、好ましくは 2 秒~1 分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質により pH 1~12 の範囲に調整することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

下塗層の被覆量は、2~200 mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは 5~100 mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が 2 mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200 mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

### 【0113】

#### [製版・印刷]

上記のようにして作製された感光性平版印刷版は、感光性平版印刷版同士の間合紙が挿入された状態で積み重ねられて包装された製品形態で出荷され、輸送され、保管されるのが、一般的な態様である。製版・印刷に当たっての典型的な態様としては、オートローダによって、合紙と原板の重ねられた一組がオートローダに確保され、搬送され、製版が行われる位置に装着・固定され、そのあとで、合紙が取り去られる態様であるが、これに限定されない。

合紙が除かれた原板には、像露光、現像処理が施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、また必ずしも走査方式でなくてもよく、つまり面露光方式であってもよいが、固体レーザあるいは半導体レーザを使用する走査方式の露光が好ましい。発光波長としては、760~1080 nm が好ましい。

### 【0114】

本発明の感光性平版印刷版に適用することのできる現像液は、pH が 9.0~14.0 の範囲、好ましくは 12.0~13.5 の範囲にある現像液である。現像液（以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ）には、従来知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同ア



ンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤が挙げられる。これらのアルカリ水溶液は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0115】

上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が発揮される現像液は、一つは塩基としてケイ酸アルカリを含有した、又は塩基にケイ素化合物を混ぜてケイ酸アルカリとしたものを含有した、所謂「シリケート現像液」と呼ばれる pH 12 以上の水溶液で、もう一つのより好ましい現像液は、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖（緩衝作用を有する有機化合物）と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」である。

#### 【0116】

前者においては、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ金属酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  の比率（一般に  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭 54-62004 号公報に開示されているような、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  のモル比が 1.0 ~ 1.5（即ち  $[\text{SiO}_2] / [\text{Na}_2\text{O}]$  が 1.0 ~ 1.5）であって、 $\text{SiO}_2$  の含有量が 1 ~ 4 質量% のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭 57-7427 号公報に記載されているような、 $[\text{SiO}_2] / [\text{M}]$  が 0.5 ~ 0.75（即ち  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  が 1.0 ~ 1.5）であって、 $\text{SiO}_2$  の濃度が 1 ~ 4 質量% であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも 20% のカリウムを含有している、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液が好適に用いられる。

## 【0117】

また、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」が、本発明の平版印刷版材料の現像に適用するのには一層好ましい。この現像液を用いて、平版印刷版材料の現像処理を行うと、感光層の表面を劣化させることがなく、かつ感光層の着肉性を良好な状態に維持することができる。また、平版印刷版材料は、一般には現像ラチチュードが狭く、現像液 pH による画線幅等の変化が大きい、ノンシリケート現像液には pH の変動を抑える緩衝性を有する非還元糖が含まれているため、シリケートを含む現像処理液を用いた場合に比べて有利である。更に、非還元糖は、シリケートに比べて液活性度を制御するための電導度センサーや pH センサー等を汚染し難いため、この点でも、ノンシリケート現像液は有利である。また、画像部と非画像部との識別性（ディスクリミネーション）向上効果が顕著である。これは、本発明において識別性や膜物性維持のために重要な現像液との接触（浸透）がマイルドとなり、露光部及び未露光部の差が出やすくなっているためと推定される。

## 【0118】

前記非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、及び糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明において好適に用いることができる。なお、本発明においては、特開平 8-305039 号公報に記載された非還元糖を好適に使用することができる。

## 【0119】

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロース、トレハロース等が挙げられる。前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。更に、二糖類のマルトースに水素添加したマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等が好適に挙げられる。これらの非

還元糖の中でも、トレハロース型少糖類、糖アルコールが好ましく、その中でも、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめ、等が適度な pH 領域に緩衝作用があり、低価格である点で好ましい。

#### 【0120】

これらの非還元糖は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記非還元糖の前記ノンシリケート現像液中における含有量としては、0.1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましい。前記含有量が、0.1質量%未満であると十分な緩衝作用が得られなくなる傾向があり、30質量%を越えると高濃縮化し難く、また原価も高くなる傾向がある。

#### 【0121】

また、前記非還元糖と組み合わせて用いられる塩基としては、従来公知のアルカリ剤、例えば、無機アルカリ剤、有機アルカリ剤等が挙げられる。無機アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等が挙げられる。

#### 【0122】

有機アルカリ剤としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等が挙げられる。

#### 【0123】

前記塩基は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの塩基の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。

また、本発明においては、前記ノンシリケート現像液として、非還元糖と塩基

との併用に代えて、非還元糖のアルカリ金属塩を主成分としたものを用いることもできる。

#### 【0124】

また、前記ノンシリケート現像液に、前記非還元糖以外の弱酸と強塩基とからなるアルカリ性緩衝液を併用することができる。前記弱酸としては、解離定数 ( $pK_a$ ) が 10.0 ~ 13.2 のものが好ましく、例えば、Pergmon Press 社発行の Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution 等に記載されているものから選択できる。

#### 【0125】

具体的には、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール-1、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール等のアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド (、ピリジン-4-アルデヒド (等のアルデヒド類、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、カテコール、没食子酸、スルホサリチル酸、3, 4-ジヒドロキシスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、ハイドロキノン (同 11.56)、ピロガロール、o-, m-, p-クレゾール、レゾルソノール等のフェノール性水酸基を有する化合物、アセトキシム、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム、ジメチルグリオキシム、エタンジアミドジオキシム、アセトフェノンオキシム等のオキシム類、アデノシン、イノシン、グアニン、シトシン、ヒポキサンチン、キサンチン等の核酸関連物質、その他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸、ベンズイミダゾール、バルビツル酸等が好適に挙げられる。

#### 【0126】

前記現像液及び補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散又は、印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて、種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。前記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が好ましい。更に、前記現像液及び補充液には、必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤等を加えることができる。

#### 【0127】

前記現像液及び補充液を用いて現像処理された画像形成材料は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。前記画像形成材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

#### 【0 1 2 8】

製版・印刷業界では、露光済みの感光性平版印刷版の安定な現像作業のため、自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

本発明の赤外線感光性平版印刷版は、上記自動現像機による処理適性を有する。また、感光性平版印刷版 1 枚ごとに新しい処理液を供給する処理方式、いわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

#### 【0 1 2 9】

本発明の感光性平版印刷版の製版作業においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平 2 - 1 3 2 9 3 号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平 5 9 - 1 7 4 8 4 2 号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのちに現像する方法も利用できる。

#### 【0 1 3 0】

以上のようにして得られた印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バー

ニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

#### 【0131】

整面液の塗布量は一般に0.03～0.8 g/m<sup>2</sup> (乾燥質量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ (たとえば富士写真フイルム (株) より販売されているバーニングプロセッサ: 「BP-1300」) などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

#### 【0132】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0133】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

##### [支持体の作製]

##### (支持体1の作製)

厚さ0.24 mmのアルミニウム板 (Si: 0.06質量%、Fe: 0.30質量%、Cu: 0.014質量%、Mn: 0.001質量%、Mg: 0.001

質量%、Zn: 0.001 質量%、Ti: 0.03 質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金)に対し以下に示す表面処理を連続的に行った。

比重 1.12 の研磨剤 (ケイ砂) と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。その後、カセイソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70℃ でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を  $6 \text{ g/m}^2$  溶解し、スプレーによる水洗を行った。更に、温度 30℃ の硝酸濃度 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーで水洗した。その後、60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10 g/l 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g/l、アンモニウムイオンを 0.007 質量% 含む。)、温度 80℃ であった。水洗後、アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% でスプレーによるエッチング処理を 32℃ で行い、アルミニウム板を  $0.20 \text{ g/m}^2$  溶解し、スプレーによる水洗を行った。その後、温度 60℃ の硫酸濃度 2.5 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーによる水洗を行った。

二段給電電解処理法の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は  $2.7 \text{ g/m}^2$  であった。

陽極酸化処理されたアルミニウム板を温度 30℃ の 3 号ケイ酸ソーダ 1 質量% 水溶液中へ、10 秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理 (シリケート処理) を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

上記のようにして得られたシリケート処理後のアルミニウム板上に、下記組成の下塗液を塗布し、80℃ で 15 秒間乾燥して、乾燥被覆量  $15 \text{ mg/m}^2$  の下塗り塗膜を形成させて、支持体 1 を作製した。

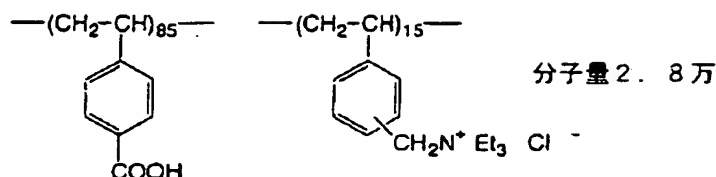
#### 【0134】

<下塗液組成>

・ 下記化合物	0.3 g
・ メタノール	100 g
・ 水	1 g

【0135】

【化17】



【0136】

(支持体2の作製)

支持体1の作製で用いたものと同じアルミニウム板に以下に示す表面処理を連続的に行った。

60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10 g/l水溶液（アルミニウムイオンを5 g/l、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。）、温度80℃であった。水洗後、アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.20 g/m<sup>2</sup>溶解し、スプレーによる水洗を行った。その後、温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーによる水洗を行った。

上記のようにして電気化学粗面化処理されたアルミニウム板に、支持体1の作製の場合と同様にして、陽極酸化処理、シリケート処理および下塗液塗布を行って支持体2を作製した。

【0137】

(支持体3の作製)

厚さ0.3 mmのアルミニウム板（材質：JIS A 1050）を苛性ソーダ



濃度  $30 \text{ g/l}$ 、アルミニウムイオン濃度  $10 \text{ g/l}$ 、液温  $60^\circ\text{C}$  で  $10$  秒間エッチング処理を行い、流水で水洗し、 $10 \text{ g/l}$  硝酸で中和洗浄後、水洗した。これを印加電圧  $V_a = 20 \text{ V}$  の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて、塩化水素濃度  $15 \text{ g/l}$ 、アルミニウムイオン濃度  $10 \text{ g/l}$ 、液温  $30^\circ\text{C}$  の水溶液中で、 $500 \text{ C/dm}^2$  の電気量で電気化学的な粗面化処理を行い水洗後、苛性ソーダ濃度  $30 \text{ g/l}$ 、アルミニウムイオン濃度  $10 \text{ g/l}$ 、液温  $40^\circ\text{C}$  で  $10$  秒間エッチング処理を行い、流水で水洗した。次に、硫酸濃度  $15$  質量%、液温  $30^\circ\text{C}$  の硫酸水溶液中でデスマット処理を行い水洗した。さらに、液温  $20^\circ\text{C}$  の  $10$  質量%硫酸水溶液中、直流にて電流密度  $6 \text{ A/dm}^2$  の条件下で、陽極酸化皮膜量が  $2.5 \text{ g/m}^2$  相当となるように陽極酸化処理し、水洗、乾燥した。その後、珪酸ナトリウム  $2.5$  質量%水溶液で  $30^\circ\text{C}$  において  $10$  秒間処理し、支持体を作製した。この支持体の中心線平均粗さ ( $R_a$ ) を直径  $2 \mu\text{m}$  の針を用いて測定したところ、 $0.48 \mu\text{m}$  であった。

上記のようにして得たシリケート処理済みアルミニウム板上に、支持体 1 の作製の場合と同様にして、下塗液塗布 (乾燥被覆量  $17 \text{ mg/m}^2$ ) を行って、支持体 3 を作製した。

#### 【0138】

##### (支持体 4 の作製)

下記 (a) ~ (1) の処理をこの順に行って支持体 4 を作製した。

##### (a) 機械的粗面化処理

厚さ  $0.3 \text{ mm}$  の J I S-A-1050 アルミニウム板を用いて、比重  $1.12$  の研磨剤 (ケイ砂) と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は  $8 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $50 \mu\text{m}$  であった。ナイロンブラシの材質は  $6 \cdot 10$  ナイロン、毛長  $50 \text{ mm}$ 、毛の直径は  $0.3 \text{ mm}$  であった。ナイロンブラシは  $\phi 300 \text{ mm}$  のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ( $\phi 200 \text{ mm}$ ) の距離は  $300 \text{ mm}$  であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して  $7 \text{ kW}$  プラ

スになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は 2 0 0 r p m であった。

#### 【0 1 3 9】

##### (b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に温度 7 0 °C の N a O H 水溶液（濃度 2 6 質量％、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量％）をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g / m<sup>2</sup> 溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0 1 4 0】

##### (c) デスマット処理

温度 3 0 °C の硝酸濃度 1 質量％水溶液（アルミニウムイオンを 0 . 5 質量％含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

#### 【0 1 4 1】

##### (d) 電気化学的粗面化処理

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 0 . 5 g / l 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / l）、温度 5 0 °C であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 m s e c、D U T Y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 3 0 A / d m<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 2 2 0 C / d m<sup>2</sup> であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0 1 4 2】

##### (e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量％、アルミニウムイオン濃度 6 .

5 質量%でスプレーによるエッチング処理を 3 2℃で行い、アルミニウム板を 0 . 2 0 g / m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0 1 4 3】

##### (f) デスマット処理

温度 3 0℃の硫酸濃度 1 5 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 4 . 5 質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

#### 【0 1 4 4】

##### (g) 電気化学的粗面化処理

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 7 . 5 g / l 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / l 含む。）、温度 3 5℃であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 2 5 A / d m<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 5 0 C / d m<sup>2</sup>であった。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0 1 4 5】

##### (h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量%でスプレーによるエッチング処理を 3 2℃で行い、アルミニウム板を 0 . 1 0 g / m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

## 【0 1 4 6】

## (i) デスマット処理

温度 6 0 ℃ の硫酸濃度 2 5 質量 % 水溶液 ( アルミニウムイオンを 0 . 5 質量 % 含む。 ) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

## 【0 1 4 7】

## (j) 陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度 1 7 0 g / l ( アルミニウムイオンを 0 . 5 質量 % 含む。 ) 、温度は 4 3 ℃ であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

電流密度はともに約 3 0 A / d m <sup>2</sup> であった。最終的な酸化皮膜量は 2 . 7 g / m <sup>2</sup> であった。

## 【0 1 4 8】

## (k) シリケート処理

支持体 1 の作製の場合と同様にシリケート処理を行った。シリケート付着量は 3 . 5 mg / m <sup>2</sup> であった。

## 【0 1 4 9】

## (l) 下塗りの形成

支持体 1 の作製の場合と同様に下塗り液の塗布を行った。乾燥後の被覆量は 1 5 mg / m <sup>2</sup> であった。

## 【0 1 5 0】

実施例 1 ～ 3 7 および比較例 1 ～ 3

## [感光性平版印刷版の作製]

上記のようにして得られた支持体に、下記の下層用塗布液 1 を塗布した後、TAB AI 社製、PERFECT OVEN PH 2 0 0 にて Wind Control を 7 に設定して 1 3 0 ℃ で 5 0 秒間乾燥し、乾燥塗布量が 0 . 8 5 g / m <sup>2</sup> の下層を設けた。次にその上に、上層用塗布液 1 を乾燥塗布量が 0 . 2 5 g / m <sup>2</sup> になるよう塗布した。乾燥条件は、1 4 0 ℃、1 分間であった。

なお、実施例 1 ～ 3 7 および比較例 1 ～ 3 に対応して用いる一般式 ( I ) のモ

ノマー単位を有する共重合体の種類と塗布液への添加量を表1に示した。

【0151】

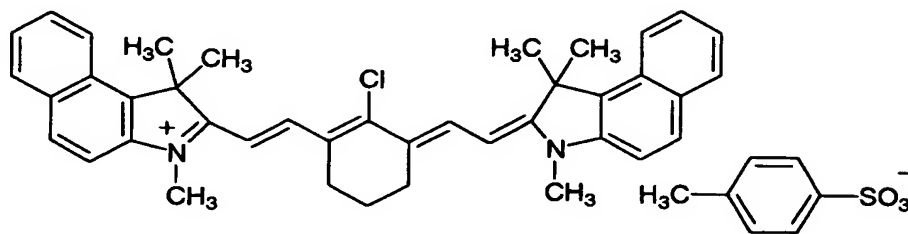
(下層用塗布液1)

・ N- (4-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド/ アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (36/34/30質量% : 重量平均分子量50000、酸価2.65)	2.133 g
・ シアニン染料A (下記構造)	0.109 g
・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.126 g
・ シス- $\Delta^4$ -テトラヒドロフタル酸無水物	0.190 g
・ p-トルエンスルホン酸	0.008 g
・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート	0.030 g
・ エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシ-2-ナフタレンスルホナートに変えたもの	0.100 g
・ メガファック F176 (大日本インキ化学工業(株)製、 塗布面状改良フッ素系界面活性剤)	0.035 g
・ メチルエチルケトン	25.38 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	13.0 g
・ $\gamma$ -ブチロラクトン	13.2 g

【0152】

【化18】

シアニン染料A



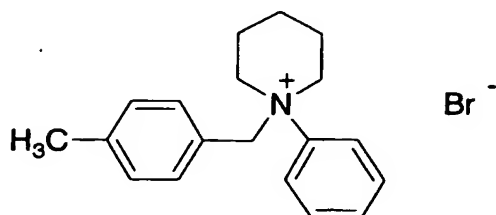
【0153】

(上層用塗布液1)

- ・ m, p - クレゾールノボラック (m / p 比 = 6 / 4、重量平均分子量  
4 5 0 0、未反応クレゾール 0.8 質量% 含有) 0.3478 g
- ・ 本発明の共重合体 (表 1 に種類および添加量を記載)
- ・ シアニン染料 A 0.0192 g
- ・ 下記構造のアンモニウム化合物 0.0115 g

【0 1 5 4】

【化 1 9】



【0 1 5 5】

- ・ メガファック F 1 7 6 (20%)  
(大日本インキ化学工業 (株) 製、面状改良界面活性剤) 0.022 g
- ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 13.07 g
- ・ メチルエチルケトン 6.79 g

なお、比較例の場合は、本発明の共重合体の代わりに、表 1 に示したメタクリル酸 / メタクリル酸メチル共重合体を用いた。

【0 1 5 6】

[現像ラチチュードの評価]

得られた平版印刷版原版を CREO 社製 Trendsetter にてビーム強度 9 w、ドラム回転速度 1 5 0 r p m でテストパターンを画像状に描き込みを行った後、富士写真フイルム (株) 製現像液 D T - 2 R を 1 容量部に対して水 5 容量部の割合で希釈 (以下では、1 : 5 に希釈したものと略記する) し、電導度が 37 mS / cm になるまで炭酸ガスを吹き込んだ液及び富士写真フイルム (株) 製フィニッシャー F G - 1 (1 : 1 で希釈したもの) を仕込んだ富士写真フイルム (株) 製 P S プロセッサ LP940H を用い、液温を 3 0 度に保って現像時間 1 2 秒で現像した。その後

、現像液にDT-2R(1:5に希釈したもの)を適量加え、電導度を39mS/cmに調整し、先ほどと同じくテストパターンを画像状に描き込んだ平版印刷版原版を現像した。更に電導度を2mS/cmづつ上げ、画像の現像による膜減りが顕著に観察されるまでこの作業を続けた。

この時、各電導度で現像した版を、現像不良の非画像部残膜に起因する汚れや着色がないかを確認し、良好に現像が行なえた現像液の電導度を決定した。次に、実質上耐刷に影響を及ぼさない程度に現像膜減りが維持される限界の電導度を決定した。

良好に現像が行えた現像液の電導度と実質上耐刷に影響を及ぼさない程度に現像膜減りが維持される限界の電導度の幅を現像ラチチュードとした。

さらに、DT-2R(1:5に希釈したもの)に代えて、下記組成の現像液を用いて同様の評価を行った。

#### 【0157】

(アルカリ現像液B組成)

SiO <sub>2</sub> ・K <sub>2</sub> O (K <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =1/1 (モル比))	3.8質量%
クエン酸	0.5質量%
水	95.7質量%

#### 【0158】

[耐傷性評価]

得られた本発明の平版印刷版原版をHEIDON社製引っかけ試験機を用いてサファイヤ(先端径1.0mm)に荷重をかけてプレートを引っかけ、その後直ちに、富士写真フイルム(株)製現像液DT-2(1:8で希釈したもの)及び富士写真フイルム(株)製フィニッシャーFG-1(1:1で希釈したもの)を仕込んだ富士写真フイルム(株)製PSプロセッサLP940Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12秒で現像した。この時の現像液の電導度は43mS/cmであった。傷が目視で確認できなくなった荷重を耐傷性の値とした。数値が大きいほど耐傷性に優れていると評価する。

#### 【0159】

【表 1】

表 1

	支持体	添加量	本発明の共重合体								現像ラチチュード		耐傷性	
			モノマー-a	モル%	モノマー-b	モル%	モノマー-c	モル%	モノマー-d	モル%	分子量	DT-2R		現像液B
実施例1	1	0.10g	a-1	18	b-11	82	-	-	-	5.5万	8mS/cm	10mS/cm	15g	
実施例2	2	0.10g	a-1	22	b-14	78	-	-	-	5.5万	9mS/cm	8mS/cm	20g	
実施例3	3	0.10g	a-1	24	b-14	76	-	-	-	5.5万	8mS/cm	12mS/cm	20g	
実施例4	4	0.10g	a-3	30	b-14	70	-	-	-	5.5万	8mS/cm	14mS/cm	25g	
実施例5	4	0.10g	a-5	15	b-3	85	-	-	-	5.0万	10mS/cm	12mS/cm	20g	
実施例6	3	0.10g	a-6	24	b-3	76	-	-	-	5.0万	9mS/cm	14mS/cm	15g	
実施例7	1	0.05g	a-1	14	-	-	c-3	86	-	5.0万	12mS/cm	14mS/cm	25g	
実施例8	4	0.10g	a-1	25	-	-	c-4	75	-	4.8万	8mS/cm	10mS/cm	20g	
実施例9	3	0.10g	a-3	28	-	-	c-5	72	-	4.8万	8mS/cm	8mS/cm	20g	
実施例10	4	0.10g	a-5	30	-	-	c-9	70	-	2.9万	9mS/cm	9mS/cm	18g	
実施例11	4	0.06g	a-8	35	-	-	c-10	65	-	2.9万	10mS/cm	12mS/cm	20g	
実施例12	4	0.06g	a-8	15	-	-	c-10	85	-	3.5万	12mS/cm	14mS/cm	25g	
実施例13	4	0.06g	a-1	8	b-1	40	c-1	52	-	3.1万	14mS/cm	8mS/cm	20g	
実施例14	4	0.06g	a-1	22	b-1	33	c-1	45	-	3.3万	8mS/cm	10mS/cm	18g	
実施例15	4	0.10g	a-3	33	b-7	52	c-1	15	-	4.0万	9mS/cm	12mS/cm	20g	
実施例16	4	0.10g	a-5	5	b-7	43	c-2	52	-	5.0万	8mS/cm	11mS/cm	20g	
実施例17	4	0.10g	a-6	8	b-4	22	c-2	50	d-1	20	4.8万	7mS/cm	9mS/cm	15g
実施例18	4	0.10g	a-8	26	b-5	9	c-2	30	d-2	35	4.0万	10mS/cm	10mS/cm	20g
実施例19	4	0.10g	a-8	22	b-9	38	c-2	25	d-3	15	3.0万	12mS/cm	8mS/cm	20g
実施例20	4	0.10g	a-12	33	b-10	67	-	-	-	4.5万	10mS/cm	9mS/cm	20g	
実施例21	4	0.10g	a-12	27	b-10	73	-	-	-	5.0万	8mS/cm	10mS/cm	20g	
実施例22	4	0.10g	a-14	35	b-14	65	-	-	-	4.0万	8mS/cm	12mS/cm	15g	
実施例23	4	0.10g	a-17	30	-	0	c-1	70	-	3.0万	9mS/cm	10mS/cm	20g	
実施例24	4	0.20g	a-18	30	-	0	c-3	70	-	3.0万	9mS/cm	10mS/cm	25g	
実施例25	4	0.30g	a-20	30	-	0	c-10	70	-	3.0万	8mS/cm	10mS/cm	20g	
実施例26	4	0.40g	a-21	30	b-10	50	c-1	20	-	3.0万	10mS/cm	8mS/cm	20g	
実施例27	4	0.10g	a-22	25	b-16	38	c-3	37	-	3.0万	12mS/cm	9mS/cm	18g	
実施例28	4	0.10g	a-22	22	b-3	26	c-6	52	-	3.0万	8mS/cm	11mS/cm	20g	
実施例29	4	0.10g	a-24	5	b-3	20	c-10	75	-	3.0万	8mS/cm	10mS/cm	18g	
実施例30	4	0.10g	a-24	12	b-3	6	c-10	62	d-1	20	3.0万	9mS/cm	11mS/cm	20g
実施例31	4	0.10g	a-30	18	b-3	4	c-6	44	d-2	34	3.0万	9mS/cm	10mS/cm	20g
実施例32	4	0.10g	a-33	28	b-16	35	c-6	20	d-3	17	3.0万	10mS/cm	12mS/cm	15g
実施例33	4	0.10g	a-29	30	-	-	-	-	d-3	70	3.0万	12mS/cm	9mS/cm	20g
実施例34	4	0.10g	a-29	35	-	-	-	-	d-4	65	3.0万	10mS/cm	8mS/cm	20g
実施例35	4	0.10g	a-34	33	-	-	-	-	d-4	67	3.0万	8mS/cm	10mS/cm	20g
実施例36	4	0.10g	a-35	30	-	-	-	-	d-5	70	3.0万	9mS/cm	10mS/cm	20g
実施例37	4	0.45g	a-36	33	-	-	-	-	d-5	67	3.0万	8mS/cm	12mS/cm	18g
比較例1	4	0.60g	マタクリル酸	25	-	-	-	-	d-2	75	5.5万	2mS/cm	3mS/cm	2g
比較例2	4	0.10g	マタクリル酸	20	-	-	-	-	d-2	80	5.8万	2mS/cm	2mS/cm	4g
比較例3	4	0.10g	マタクリル酸	35	-	-	-	-	d-2	65	5.3万	2mS/cm	2mS/cm	3g

【0160】

表 1 に記載の本発明の共重合体に用いた共重合モノマーを以下に示す。

モノマー a : 一般式 (I) で表されるモノマー

例示化合物 a-1 ~ a-36

モノマー b : スチレン誘導体

例示化合物 b-1 ~ b-17

モノマー c : アクリルアミド誘導体

例示化合物 c-1 ~ c-10

モノマー d : アクリル酸エステル

d-1 : アクリル酸メチル



d-2：メタクリル酸メチル

d-3：メタクリル酸エチル

d-4：メタクリル酸イソプロピル

d-5：メタクリル酸 n-ブチル

【0161】

表1から明らかなように、本発明の実施例1～37は、比較例1～3に比べ、  
現像ラチチュードが大幅に拡大し、耐傷性も顕著に向上している。

【0162】

【発明の効果】

本発明によれば、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版が可能であり、  
現像ラチチュードおよび耐傷性に優れた赤外線感光性平版印刷版を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コンピュータ等のデジタルデータから直接製版が可能であり、現像ラチチュードおよび耐傷性に優れた赤外線感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性樹脂を含む層を2層有する赤外線感光性平版印刷版であって、該2層の上層にカルボキシル基を有する特定のモノマー単位を有する共重合体を含有することを特徴とする赤外線感光性平版印刷版。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 8 2 2 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社